

DERWENT-ACC-NO: 1979-88414B

DERWENT-WEEK: 197949

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Writing ink with good pigment dispersion in storage - is prep'd. by graft-polymerising water-soluble monomer(s), e.g. (N)-vinyl!, pyrrolidone, onto

(part of) the pigment

PATENT-ASSIGNEE: PENTEL KK[PENL]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0046811 (April 19, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 54138732 A	October 27, 1979	N/A	000
INT-CL_(IPC):	C09D011/16		N/A
ABSTRACTED-PUB-NO:	JP54138732A		

BASIC-ABSTRACT: The ink is prep'd. by polymerising water-soluble monomer(s) in the presence of pigment in aq. soln. to graft -polymerise the monomer(s) onto (part of) the pigment. The ink has excellent pigment dispersibility of in storage or when not in use, and the written ink has excellent water-resistance.

The water-soluble monomer is e.g. N-vinylpyrrolidone, lower alkyl vinyl ether,

(meth)acrylic acid, one of their alkali metal salts, acrylamide, etc., in an amt. of 10-300 wt. % of the pigment (e.g. carbon black, aniline black, phthalocyanine black, etc.). The concn. of aq. monomer soln. is 2-60 wt. %. Polymerisation initiator, such as t-butyl hydroperoxide is also used. The solvent is water pref. contg. 2-15 wt. % e.g. ethylene glycol, ethanol, etc.

DERWENT-CLASS: A14 A84 G02

CPI-CODES: A10-B; A11-B05C; A12-W07D; A12-W07E; G02-A04A; G02-A04B;

⑫公開特許公報(A)

昭54-138732

⑬Int. Cl.²
C 09 D 11/16識別記号 ⑭日本分類
118 B 21庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)10月27日
6779-4 J発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

⑯筆記具用インキ

⑰特 願 昭53-46811

⑯出 願 昭53(1978)4月19日

⑰発明者 村上信行

草加市吉町4-1-8 ぺんてる
株式会社草加工場内

⑰発明者 田中嘉一

草加市吉町4-1-8 ぺんてる
株式会社草加工場内

⑰出願人 ぺんてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番
2号

明細書

1. 発明の名称

筆記具用インキ

2. 特許請求の範囲

水溶性モノマーの一種もしくは二種以上を顔料の存在下、水溶液中で重合し、少なくとも顔料の一部に前記水溶性モノマーをグラフト重合せしめてなる筆記具用インキ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は顔料を分散した筆記具用インキに関するもので、その目的とするところは、特に経時的、即ち、保存時もしくは未使用時ににおいて顔料の分散性に優れ、又、紙面への筆記においては、その筆跡が耐水性に優れた筆記具用インキを提供せんとするものである。

従来、この種筆記具用インキは、例えば製図用インキとして知られているが、該インキはカーボンブラック、アニリンブラックなどの顔料

をポリビニルビロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸塩などの糊剤及び適宜分散剤を使用して溶液中に安定状態で分散せしめようとするものであった。然るに、糊剤の使用量を多くすれば、比較的分散安定性に優れたインキが得られる反面、粘度が高くなり、筆記具用インキとして使用が困難となる。又、粘度を低く保持する為、低分子量のものを使用した場合、筆跡の耐水性が十分でなくなるという問題があった。

そこで、本発明者等は、上述せる従来のインキの問題点を解決することはできないかと種々検討した結果、従来の問題が顔料を単に糊剤に分散させていることに起因していることをつきとめ、特殊な形態にした糊剤を使用すれば良いことを見い出し本発明を完成したもので、水溶性モノマーの一種もしくは二種以上を顔料の存在下、水溶液中で重合し、少なくとも顔料の一部に前記水溶性モノマーをグラフト重合せしめ

てなる筆記具用インキを要旨とするものである。

本発明において特に重要なことは、少なくとも顔料表面の一部に水溶性モノマーをグラフト重合せしめることにより、分散性並びに筆跡の耐水性を向上することができるようになったことである。

本発明の水溶性モノマーとしては、例えば、N-ビニルビロリドン、低級アルキルビニルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらのアルカリ金属塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、4-ビニルビリジンなどのビニルモノマー、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチレンイミンなどの環状モノマーなどの一種もしくは二種以上が使用せられ、その使用量は顔料に対して10～300重量%の範囲が適当であり、水溶液としては2～60重量%モノマー水溶液が適当である。

又、顔料としては、カーボンブラック、アニ

リンブラック、フタロシアニンブラックなどが使用でき、その形態は、適宜な方法にて顔料を水中に分散懸濁したものが、使用され、その使用量は全インキに対して5～15重量%の範囲が適当である。

水溶性モノマーを顔料存在下でグラフト重合する場合、必要に応じて重合開始剤が使用されるが、この重合開始剤としては、一般のモノマーの重合に使用されているもので、水溶性および（または）モノマーに可溶なもの、例えばラジカル重合用開始剤としてエーブルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ペルオキシド安息香酸、過酸化ベンゾイルなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソブチラミジンなどのアゾ化合物、ベンゾイルジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどの有機二硫化物、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、硫酸第一鉄

一過酸化水素などのレドックス系開始剤など、この他に、硫酸、塩酸、トリクロロ酢酸、五塩化アンチモン、五フッ化リン、活性炭酸ストロンチウム、塩化亜鉛、過塩素酸などのイオン重合、開環重合用開始剤も使用できる。

更に、インキ溶剤としては、水を主体とし、その他にエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、テオジエチレングリコールなどの多価アルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル、メチルカルピトール、エチルカルピトールなどのジエチレングリコールモノアルキルエーテルおよびエタノール、プロパンール、ブタノールなどの低級アルコールなどが一種もしくは二種以上組み合わせて使用せられ、その使用量は全インキに対して2～15重量%が適当である。

尚、以上の他に、必要に応じて、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤などの分散剤、

或いは防腐剤なども使用することができる。

以上のような組成を用い、インキを調整するためには、例えば水溶性モノマー水溶液、顔料、重合開始剤などを仕込み、窒素ガスを吹込みながら攪拌し、次いで昇温して攪拌し、重合を完了させ、更に、適宜分散剤、インキ溶剤、防腐剤などを添加することにより目的とするインキが得られる。

以下、本発明を実施例によって説明する。実施例、比較例、中部とあるのは重量部を表わす。

実施例 1

カーボンブラック MA 100 (三塗化成物製)	20 部
イオン交換水 (pH 6.5)	90 部
30%過酸化水素	1 部
N-ビニルビロリドンモノマー	1.0 部

上記配合物を500×4クロラスコに仕込み、攪拌機、温度計、窒素吹入口、ジムローブ、冷却器を付け、窒素ガスを吹込みながら常温で攪拌し、次に55～60℃に昇温して6時間攪

拌する。このものに、エチレンクリコール 1.5 部、デモール N (花王石鹼製、アニオン界面活性剤) 1 部を添加し、マグネットスターラーで攪拌してインキを得た。

比較例 1-1

カーボンブラック MA 100 20 部
イオン交換水 (PH 6.5) 90 ×
ポリビニルビロリドン (分子量約 4 万) 3 ×
エチレンクリコール 10 ×
デモール N 1 ×

上記配合物を直徑 1.5 ~ 2 mm のガラスビーズ 100 g と共に 1 l のステンレススチール製ペッセルに仕込み、サンドグラインダーにて 1500 RPM, 2 時間攪拌して分散し、インキを得た。

比較例 1-2

比較例 1 のポリビニルビロリドン 3 部の代りにデンカポバール B-03 (電気化学工業製、ポリビニルアルコール) 3 部を使用し、比較例

実施例 2

カーボンブラック MA 100 15 部
イオン交換水 (PH 6.5) 100 ×
アクリルアミドモノマー 15 ×
過硫酸ソーダ 5 ×

上記配合物を 500 × 4 フロフラスコに仕込み、攪拌機、温度計、窒素吹入口、ジムロート冷却器を付け、窒素ガスを吹込みながら 90 ~ 95 °C にて 6 時間攪拌する。このものに、ジエチレンクリコールモノエチルエーテル 1.5 部、ラベリン (第一工業製薬製、アニオン界面活性剤) 1 部を添加し、マグネットスターラーで攪拌してインキを得た。

比較例 2

カーボンブラック MA 100 15 部
イオン交換水 (PH 6.5) 100 ×
ポリアクリルアミド (分子量約 1 万) 3 ×
エチレンクリコール 10 ×

ラベリン 1 部
上記配合物を比較例 1 と同様に分散してインキを得た。

実施例 3

ダイアモンドブラック (大同化成㈱製 CI ピグメントブラック 1) 15 部

イオン交換水 (PH 6.5) 100 ×
過硫酸カリウム 1.7 ×
メタクリル酸 5 ×

上記配合物を 500 × 4 フロフラスコに仕込み、攪拌機、温度計、窒素吹入口、ジムロート冷却器を付け、窒素ガスを吹込みながら 55 ~ 60 °C にて 5 時間攪拌し、10% 奇性ソーダ溶液を添加して PH を 7.5 とした。次にこのものに、ジエチレンクリコール 1.0 部、デモール N 1.5 部を添加し、ホモミキサーで 1 時間攪拌してインキを得た。

比較例 3

ダイアモンドブラック 15 部

イオン交換水 (PH 6.5) 100 部
ポリメタクリル酸ナトリウム (分子量約 4 万) 2 ×
ジエチレンクリコール 10 ×
デモール N 1.5 ×

上記配合物を比較例 1 と同様に分散してインキを得た。

以上の実施例並びに比較例により得られたインキの特性は次の表に示すとおりであった。

特性		分散性	分散安定性	耐水性	筆記性能
実施例 1	良好	0.72	良好	良好	
2	✓	0.80	✓	✓	
3	✓	0.76	✓	✓	
比較例 1-1	✓	0.53	✓	✓	
1-2	✓	0.60	✓	やや不安定	
2	✓	0.50	✓	良好	
3	不良	—	—	—	

注) 各特性試験は次のように行なった。

(1) 分散性：濾紙 (東洋漉紙 No. 2) に点滴して幾

驗できなかつたことを示す。

以上のように本発明の筆記具用インキは特に分散安定性に優れ、且つ、耐水性にも優れたものである。

特許出願人 ベルテック株式会社

筆の状態を目視判定した。

(2) 分散安定性：沈降法によるニグロシン標準液の3ヶ月後の比色測定値とサンプルの比色測定値の比により判定した。尚、比較例3は良好な分散体ができず、測定不能であったことを示す。

(3) 耐水性：トレーシングペーパー(No.1300-28(オストリッヂ製作所製)に筆記具(弊社べんてるサインペン)にて筆記し、5分後に筆跡部を水道水に浸漬し、筆跡の流れの状態を判定した。尚、比較例3は筆記具用インキとして使用不可能なため試験することができなかつたことを示す。

(4) 筆記性能：ペン先が0.3mmの針ペン(リーベウエルク社のロットリング)にインキを充填し、トレーシングペーパー(上記(3)に使用のものと同じ)に筆記したときのインキの出来いは筆跡を目視判定した。尚、比較例3は筆記具用インキとして使用不可能なため、試